Tricyanwasserstoff

eine der Blausäure polymere Verbindung.

Inaugural-Dissertation,

mit Genehmigung

der hochlöblichen philosophischen Facultät zu Marburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

eingereicht von

Richard Wippermann
aus Cassel.

MARBURG.

Druck von Joh. Aug. Koch.

1874.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0255

So lange als die reine Cyanwasserstoffsäure bekannt ist, ist auch schon ihre leichte freiwillige Zersetzbarkeit bekannt. 1782 wurde von Scheele die künstliche Darstellung der Cyanwasserstoffsäure gelehrt, auf dem noch heute zu ihrer Gewinnung üblichen Weg durch Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure. Nachdem in den folgenden Jahren sich mehrere bedeutende Chemiker, so Berthollet, Vauquelin, Fourcroy mit diesem Körper und seinen Verbindungen beschäftigt hatten, wandte sich auch Proust demselben Gegenstand zu. Ihm stand die damals noch für ein Gas gehaltene Cyanwasserstoffsäure nur dampfförmig oder in wässeriger Lösung zu Gebote. In solcher Lösung beobachtete Proust zuerst die langsame freiwillige Zersetzung der Verbindung. *) Als Zersetzungsproducte nannte Proust Ammoniak und stickstoffhaltige Kohle. Reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, zur tropfbaren Flüssigkeit condensirt, ist zuerst von Ittner dargestellt worden, wovon er in einer Monographie: „Beiträge zur Geschichte der Blausäure“ (Freiburg 1809) Kenntniss giebt. In derselben Schrift erwähnt Ittner auch die leichte Zersetzbarkeit dieser wasserfreien Blausäure, welche sich um so schneller zer-

*) Ann. ch. phys. 60. 233 [1806].

setze, je concentrirter sie sei; zur Zersetzung reiche eine Zeit von 2 bis 3 Wochen hin. Schon damals (1809) gab Ittner an, dass die Zersetzung vor sich gehe ohne Einfluss irgend anderer Reagentien; er sagt darüber*): „Das Glas mag noch so gut geschlossen sein und ganz vor Zutritt des Lichts bewahrt sein, die Zersetzung wird dadurch keineswegs gehindert.“ Ueber die Zersetzungsproducte giebt Ittner an, dass man die Blausäure gänzlich in Ammoniak und stickstoffhaltige Kohle überführen könne, wenn man die gebildete Kohle auswasche, aus dem Filtrat die Blausäure durch Destillation wiedergewinne und sich abermals zersetzen lasse.

Seitdem ist die Zersetzung des Cyanwasserstoffs vielfach beobachtet und von vielen Chemikern bestätigt gelegentlich der zahlreichen Forschungen über Cyanverbindungen, welche auf Gay-Lusac's eingehende Untersuchung der Cyanwasserstoffsäure und der Entdeckung des Cyans folgten.

Untersuchungen, welche sich speciell auf jene Zersetzung erstrecken, sind nicht in grosser Zahl ausgeführt worden. Es gestatten die Resultate derselben nicht sich ein klares Bild der stattfindenden Reaction zu verschaffen. Das bis jetzt nach Ittner über diese Zersetzung bekannt gewordene sei im Folgenden zusammengestellt. Häufig werden Zersetzungsproducte des Cyans als die nämlichen bezeichnet, welche auch aus Cyanwasserstoff entstehen; es werde daher hier auch auf diese Angaben Rücksicht genommen.

Eine wässerige Lösung des Cyangases zersetzt sich am Lichte schnell. Ebenso tritt eine Zersetzung ein beim Einleiten von Cyangas in Kali- oder Ammoniaklösung. Nur gelegentlich zog Wöhler**) diese Reaction in den Kreis seiner Beobachtungen bei seinen Versuchen über die Zersetzung des Harnstoffs und der Harnsäure. Obwohl von ihm einige Angaben über die entstehenden Körper gemacht

*) Ittner Beitr. z. Gesch. der Blausäure. S. 12.

**) Poggend. Annal. XV. 627

werden, so ging Wöhler doch nicht auf eine nähere Untersuchung derselben ein und begnügte sich damit nachgewiesen zu haben, dass auf diesem Wege Harnstoff entsteht.

Später giebt Johnston eine Notiz*) über seine Versuche mit den Producten jener Zusetzung, Versuche, welche Liebig gleich bei der Veröffentlichung mit der Bemerkung begleitet, dass sie viel zu wünschen übrig lassen.

Johnston erklärte die durch Einwirkung von Alkohol auf Cyan entstehende braune Materie für die nämliche, welche sich auch bei der Selbstzersetzung von Cyanwasserstoff bilde. Beide sollten beim Erhitzen dasselbe Paracyan bilden, welches beim Erhitzen von Cyanqueckselber entsteht. Die Zusammensetzung der braunen Substanz ist nach Johnston $C_4 H_3 N_2 + 2H_2O$.

Delbrück**) hat nicht gleiche Resultate erlangen können, doch verfolgte er die Reaction nicht weiter; dies spätern Untersuchungen zuweisend.

Eingehender beschäftigten sich Pelouze und Richardson***) mit der Zersetzung des Cyans durch Wasser. Als Reactionsproducte geben sie an Harnstoff, Blausäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und die schwarze Substanz, welche schon immer dabei beobachtet war, und welcher zuerst Boullay den Namen Azulminsäure gegeben hatte. Pelouze und Richardson geben ihr ihren Analysen zufolge die Formel $N_8 C_8 H_8 O_4$.

Die oben citirte Angabe Johnstons scheint veranlast zu haben, dass diese bei Zersetzung des Cyans in wässeriger, alkoholischer oder alkalischer Lösung entstandenen braunen Substanzen noch heute in den neueren Lehrbüchern der Chemie als die nämlichen genannt werden, welche bei Zersetzung von Blausäure auftreten.

---

*) Annal. Chem. Pharm. 22, 280.
**) Journ. f. pract Ch 41. 172.
***) Annal. Chem. Pharm. 26, 63.

Es ist wohl möglich, dass bei der Zersetzung des Cyans durch Wasser u. s. w. unter anderm dieselben Körper entstehen, welche aus der Zersetzung des Cyanwasserstoffs hervorgehen, denn Cyanwasserstoff wird als Product jener Reaction erwähnt; als eine secundäre Reaction kann eine Zersetzung desselben eintreten. Nachgewiesen ist aber selbst dieses zur Zeit noch nicht.

Diese wenigen sich zum Theil widersprechenden Angaben fassen so ziemlich Alles zusammen, was bis in neuere Zeit über die freiwillige Zersetzung des Cyanwasserstoffs bekannt war. Es ist nicht in Einklang zu bringen, dass sich trockener Cyanwasserstoff freiwillig zersetzen soll, dabei jenen braunen Körper bildend, welcher nach der Mehrzahl der Analysen Sauerstoff zu enthalten scheint.

Interessante Angaben giebt nun neuerdings Gautier.*) Nach Gautier zersetzt sich wirklich wasserfreie Cyanwasserstoffsäure gar nicht, den Angaben früherer Experten entgegen, welche zum Theil ihre Blausäure mit grosser Sorgfalt zu entwässern strebten; so leitete Delbrück dieselbe zunächst über Chlorcalcium und alsdann durch Schwefelsäure. Es ist gewiss schwierig bei den niedrigen Temperaturen, welche die Arbeiten mit wasserfreiem Cyanwasserstoff erfordern, ihn vor der Wiederaufnahme von Wasserdämpfen zu schützen, so dass es nicht unmöglich ist, dass oftmals Spuren von Wasser übersehen worden sind. Nach Gautier erhielt sich völlig reiner, mehrfach unkrystallisirter Cyanwasserstoff länger als ein Jahr; eine Spur Wasser konnte ebenfalls die Zersetzung nicht bewirken, erst auf Zusatz von Cyanammonium tritt die bekannte Zersetzung ein. Sollte sich der wirklich wasserfreie Cyanwasserstoff nicht auch lediglich auf Zusatz von Cyanammonium zersetzt haben? Gautier scheint den Versuch in dieser Art nicht angestellt zu haben, doch sieht er einen Beweis für die Nothwendigkeit des Wassers darin, dass sich in der nur für wasserfrei ge-

*) Annal. chem. phys. [4] 17, 114 [1869].

haltenen Blausäure (l'acide prétendu anleydre) die Reaction nicht beendigen könne. Wohl aber habe ich mich überzeugt, bei Versuchen, welche ich zur Darstellung einer weiterhin beschriebenen Verbindung anstellte, dass durch Chlorcalcium entwässerte Blausäure vollständig in feste Körper übergeführt werden kann, wenn man sie mit geringen Mengen wasserfreien kohlensauren Natriums im zugeschmolzenen Rohr etwa 120 Stunden hindurch der Temperatur des siedenden Wasserbades aussetzt. Gautier fand in der That das Hauptproduct der Reaction, den braunen Körper, sauerstoffhaltig. Es muss derselbe also wohl unter Mitwirkung der Elemente des Wassers entstanden sein. Nach Gautier's Analysen hat derselbe die Zusammensetzung $C_3N_3H_3O$, oder vielmehr, wie aus der Analyse einer Silberverbindung geschlossen wird, $C_9H_9N_9O_3$. Analysen von Azulmsäuren, welche auf verschiedenen Wegen von anderen Chemikern erhalten worden sind, liegen zahlreich vor, doch sind die Resultate derselben so verschieden, dass sicher zu behaupten ist, dass sie sich nicht auf ein und dieselbe Substanz beziehen. Boulay analysirte eine Azulmsäure, welche keinen Sauerstoff enthält, alle übrigen Analysen geben solchen an. Auch ich fand ein Präparat, welches bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine wässerige Lösung von Blausäure bei Luftzutritt entstanden war, nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether sauerstoffhaltig. Die Analyse dieses Körpers ergab:

1) Bei der Verbrennung mit chromsauren Blei bei vorgelegter Kupferspirale:
0.2214 Gramm gaben 0.2689 Kohlensäure und 0.1168 Wasser

2) Bei der Bestimmung des Stickstoffs als Gas 0.1101 Gramm gaben 50.06 Cbc. Stickstoff bei 5°.0 c. und 424.6 Mm. Druck entsprechend 0.0 346 Gramm Stickstoff.

Hieraus berechnet sich:

C = 33.12
H = 5.84
N = 31.41
O = 29.63

In diesen Zahlen lässt sich kein einfaches Atomverhältniss erblicken, und es lag gewiss auch hier ein Gemenge verschiedener Körper vor.

Gautier hat es versucht eine Erklärung für die Verschiedenheit der Analysen von Azulmsäure zu geben; sicher geht daraus hervor, dass jene braune Substanz, welche bei der Zersetzung des Cyanwasserstoffs der Menge nach als Hauptproduct auftritt, nicht ein einheitlicher chemischer Körper ist. Ausser diesem fand Gautier bei jener Zersetzung als Reactionsproducte: Ammoniak, Cyanammonium, ein Pech und ein in Alhohol löslicher, daraus in Büscheln krystallisirender Körper, welcher ebenfalls von Gautier nicht untersucht worden ist. Derselbe bilde sich nur in ganz geringer Menge.

Dieser letztere Körper dürfte nach einer im Folgenden mitzutheilenden Untersuchung als die interessanteste bei jener Reaction auftretenden Substanz erscheinen; es ist eine dem Cyanwasserstoff polymere Verbindung. Neben dem Interesse, welcher dieser Körper an sich bietet, mag seine Auffindung auch dazu beitragen, einiges Licht über jene, nun schon seit mehr als 60 Jahren beobachtete, noch unerklärte Reaction, die freiwillige Zersetzung der Blausäure zu verbreiten.

Vor einiger Zeit wurde von O. Lange eine Mittheilung *) veröffentlicht über eine Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure, welche derselbe im Sommer 1872 bei einer Untersuchung im hiesigen chemischen Institut auffand. Da Herr Lange an einem eingehenden Studium dieses interessanten Körpers gehindert war, so übertrug mir Herr Professor Carius die nähere Untersuchung desselben. Ueber die Resultate sei hier das Folgende berichtet.

*) Ber. d. deutsch. ch. Ges. VI. 99.

Jene der Blausäure polymere Verbindung ist von Lange erhalten worden, als Blausäure und Epichlorhydrin gemeinsam in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit eingeschlossen waren.*) Es erschien zunächst interessant festzustellen, welche Wirkung hierbei das Epichlorhydrin ausübe. Blausäure wurde zunächst in ähnlicher Weise der Einwirkung anderer organischer Chloride ausgesetzt, doch konnte weder durch Dichlorhydrin noch durch Acetochlorhydrin die polymere Verbindung erhalten werden. Es ist eine altbekannte Thatsache, dass Spuren fremder Säuren, welche in der Blausäure vorhanden sind, deren freiwillige Zersetzung verhindern. Das Epichlorhydrin hat die Eigenschaft sich mit den Elementen mancher Molecüle, wie z. B. der Chlorwasserstoffsäure, direct zu vereinigen. Die Vermuthung liegt nahe, dass vielleicht nur die Aufnahme von Spuren in der Cyanwasserstoffsäure etwa vorhandener fremder Säuren, welche bis dahin die freiwillige Zersetzung verhindert, die Wirkung des Epichlorhydrin ist. Es findet diese Ansicht ihre Bestätigung darin, dass auch durch andere Reagentien, welche zur Neutralisation vorhandener Säuren dienen können, ebenfalls die Polymerisirung des Cyanwasserstoffs veranlasst wird. So bildet sich die polymere Verbindung in Gegenwart der Hydroxyde oder kohlensauren Salze des Kaliums oder Natriums, des Cyankaliums oder Ammoniaks. Sie ist somit ein Product der oben besprochenen, schon lange beobachteten, freiwilligen Zersetzung der Blausäure in alkalischer Lösung.

Um die zur Untersuchung der Verbindung nothwendige Menge derselben darzustellen, mussten grosse Massen von Blausäure jener Reaction unterworfen werden. Durch Zufügen von Cyankalium oder kohlensaurem Natrium zur wässerigen Lösung der Säure bis zur stark alkalischen

*) Ueber die Versuche Cyanwasserstoff auf Epichlorhydrin einwirken zu lassen, gelegentlich deren Herr Lange die erwähnte neue Verbindung zuerst beobachtete, beabsichtigt derselbe noch ausführlich zu berichten.

Reaction begann alsbald die Zersetzung, welche man acht Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liess. Es hatte sich immer viel des schwarzen Körpers, des sogenannten Azulmins abgeschieden und die Lösung war in bekannter Weise roth gefärbt, immer aber blieb auch noch reichlich Cyanwasserstoff vorhanden. In der Regel wurde die ungefähr fünfzehnprocentige Lösung der Blausäure angewendet, welche resultirt, wenn man 10 Theile Blutlaugensalz mit 7 Theilen englischer Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser destillirt. Bei einem Versuche mit entwässerter Blausäure, in welche feste Stücke Cyankalium eingetragen waren, explodirte am dritten Tage mit grosser Heftigkeit der die Substanz enthaltende, durch einen Kork goschlossene Kolben, obschon nur etwa $^1/_8$ des Gefässes gefüllt war, und dieses sich in gleichmässiger Temperatur befand. Nach diesen Erfahrungen beschränkte ich mich vorläufig nur auf die Anwendung jener verdünnten, ungefähr 15procentigen Lösung. Nach der Zersetzung der Blausäure liess sich durch vielfach wiederholtes Ausziehen mit Aether die krystallinische Substanz aus der wässerigen Lösung gewinnen.

Da beim Vorgang der Reaction ausser Cyanwasserstoff auch Cyankalium oder Cyannatrium vorhanden war, so schien es nothwendig festzustellen, dass nicht aus diesem, sondern aus dem Cyanwasserstoff der zu untersuchende Körper entstehe. Eine durch Einleiten von Blausäuredampf in Natriumhydroxydlösung erlangte Lösung von Cyannatrium veränderte sich alsbald unter Abscheidung einer festen schwarzen Masse. Durch Ausziehen mit Aether liess sich aber kein krystallinischer Körper aus der Lösung gewinnen.*)

*) Ich hatte beabsichtigt diesen Versuch mit Cyankalium auszuführen und wählte dazu käufliches, geschmolzenes Cyankalium. Auffallender Weise hatte sich die 10procentige Lösung desselben, selbst nach Monaten bei Zutritt von Luft und Licht nicht verändert. Die näheren Umstände, welche hier die Zersetzung hinderten, sind nicht festgestellt.

Werden die Aetherauszüge der zersetzten Blausäure durch Destillation auf dem Wasserbade vom grössten Theile des Aethers befreit, so krystallisirt aus dem Reste beim Erkalten eine braun gefärbte, blättrig krystallirte Masse. Zweckmässig wird dieselbe alsbald über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet, um weitere Veränderungen zu verhüten. Die Quantität dieser Substanz beträgt 3—3.5 % des in Lösung angewendeten Cyanwasserstoffs.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann dieses Rohproduct gereinigt werden, indem man es in siedendem Wasser löst und die heisse Lösung durch Thierkohle filtrirt Beim Abkühlen des Filtrats in Eiswasser bilden sich alsdann seidenglänzende Krystallblätter, welche in kleinen Proben und zu Anfang der Krystallisation völlig farblos erscheinen, doch in grösserer Menge sich immer schwach gelb färben. Diese Substanz wurde, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, der Analyse unterworfen. Die procentische Zusammensetzung ist die des Cyanwasserstoffs. Die Resultate der Analyse sind:

I. Bei Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale.

1) 0.2909 Gramm gaben 0.4813 Kohlensäure und 0.1197 Wasser.
2) 0.1579 Gramm gaben 0.2624 Kohlensäure und 0.0655 Wasser.
3) 0.3831 Gramm gaben 0.6308 Kohlensäure und 0.1500 Wasser.

II. Bei Bestimmung des Stickstoffs als Gas.

4) 0.1435 Gramm gaben 77.75 Cbc. Stickstoff bei 20°.6 C. und 619.1 Um Druck entsprechend 0.0739 Gramm N.

	gefunden			berechnet für CNH
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	45.14	45.32	44.91		44.44
Wasserstoff	4 57	4.61	4.35		3.70
Stickstoff				51.55	51.85

Beim langsamen Krystallisiren tritt die Substanz in grösseren Krystallen auf, schon Lange hatte solche durch Krystallisation aus alkoholischer Lösung erhalten. Die sehr einfachen Formen scheinen dem triklinoedrischen System anzugehören. Sie zeigen fast durchgehends das Prisma mit dem brachydiagonalen Pinakoid und dem basischen Pinakoid. $\infty P . \infty P\,aP . xP\,\infty . {}_0P$. [Fig. I.] Die basische Endfläche ist oft nicht glatt ausgebildet, sondern tief gefurcht, gleichsam zerfressen. Das Vorherschen der letzteren Fläche bei kleineren Krystallbildungen, wie solche beim plötzlichen Abkühlen heiss gesättigter Lösungen entstehen, bedingt meist ein tafelartiges Aussehen. Die Messung der Krystalle ergab:

[Fig. I.] a : b = 116° 54′
a : c = 90° 15′
c : d = 86° 20′

Zur vollständigen Berechnung des Krystalls und des Axenverhältnisses fehlt noch die Messung eines Winkels, zu welcher sich bis jetzt bei der Beschaffenheit der Krystalle noch keine Gelegenheit bot.

Wie sich schon aus dem über die Darstellung Gesagten ergiebt, ist die Substanz in Wasser löslich, die Löslichkeit beträgt bei 24° C etwas mehr, als 0.5 Procent. Zur Ausführung dieser Bestimmung wurde eine warm gesättigte Lösung auf 24° abgekühlt und mit der auskrystallisirten Masse anderthalb Stunden unter öfterem Bewegen bei dieser Temperatur belassen, alsdann bei gleicher Temperatur filtrirt und eine gewogene Menge des Filtrats über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum verdampft, und der Rückstand gewogen. Das Resultat ist:

Versuch I. Angewandte Lösung = 24.0140 Gramm.
Trocken krystallisirter Rückstand = 0.1350 Gramm.

Da bei dieser Methode die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass die Substanz bei dem ein bis zwei

Tage dauernden Abdampfen der Lösung eine theilweise Veränderung erleidet, so war eine Controlbestimmung erforderlich.

Versuch II. Bei Bereitung der Lösung zum obigen Versuch wurde eine genau gewogene Menge der Substanz, 0.5290 Gramm im Stöpselfläschchen gelöst, das Gewicht der Lösung und der nicht gelösten Krystalle nach dem Erkalten genau bestimmt, 25.4435 Gramm; ferner wurde die auf einem Filter gesammelte auskrystallisirte Substanz nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gewogen, und ebenso die im Lösungsfläschchen noch haftenden Krystalle.

Erstere Menge = 0.3772

Letztere Menge = 0.0248. Diese Ganze 0.4020 betragende Menge ist aber zu hoch gefunden um die Menge, welche in der von den Krystallen zurückgehaltenen Lösung aufgelöst war. Diese ergiebt sich aus den in Versuch I und II angewandten Wassermengen und der in Versuch I gefundenen Löslichkeit zu 0.0059 Gramm. Danach ist die wirklich auskrystallysirte Menge = 0.4020 minus 0.0059 = 0.3961 und die gelöste Substanz = 0.5290 minus 0.3961 = 0.1329.

Die Löslichkeit bei 24°. berechnet sich hiernach:

Versuch I 0.56 Theile in 100 Theilen Wasser
Versuch II 0.53 Theile in 100 Theilen Wasser.

Im Mittel 0.545 Theile in 100 Theilen Wasser.

Bei der Siedetemperatur löst Wasser etwa das neun- bis zehnfache dieser Menge, also nahezu 5 Procent.

Beim allmählichen Erhitzen für sich bräunt sich die Substanz schon schwach bei 140°, und schwärzt sich stark bei 160° bis 170°. Beim schnellen Erhitzen schmilzt sei ungefähr bei 180° zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder erstarrt. Wenig stärker erhitzt schwärzt sich die Masse unter explosionsähnlichem Verspritzen, es entwickeln sich Cyanwasserstoffdämpfe und es hinterbleibt ein glänzend schwarzer, brüchiger, fester Rückstand.

Den Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur genau zu bestimmen war, wie aus diesen Angaben hervorgeht, nicht möglich.

Chemischen Reagentien gegenüber ist die Substanz nicht sehr beständig. Schon Wasser bewirkt eine allmählige Zersetzung. Beim Uebergiessen mit heissem Wasser, was zum Zweck des Umkrystallisirens häufig geschah, tritt stets Cyanwasserstoffgeruch auf. Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösung schied, im zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt, einen schwarzbraunen amorphen Körper ab; die roth gefärbte Lösung zeigte nach dem Oeffnen des Rohres alkalische Reaction und durch Destillation mit Schwefelsäure konnte Blausäure aus derselben gewonnen werden, deren Nachweiss durch Bildung von Berliner Blau und von Cyansilber geliefert ist.

In etwas grösserem Maasstabe ist ein ähnlicher Versuch in folgender Art ausgeführt worden: 0.2000 Gramm der Substanz wurden mit 10 Cbc. Wasser und 3 bis 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr im Wasserbad erhitzt. Bei vier bis achtstündigem Erhitzen bräunte sich die Lösung allmählig, beim Erkalten krystallisirte aber noch der grösste Theil der Substanz wieder aus. Nach fünfzehnstündigem Erhitzen war dieselbe jedoch fast ganz zersetzt. Auch jetzt reagirte die Lösung alkalisch und es konnten darin neben Spuren von Ameisensäure, Ammoniak und Cyanwasserstoff nachgewiesen werden; und es hatte sich anscheinend dieselbe braune in Kaliumhxdroxyd lösliche Masse gebildet, welche bei der freiwilligen Zersetzung des Cyanwasserstoffs auftritt. Hiernach zu schliessen verursacht Wasser die Bildung der als humusartigen Körper, Azulmin, Azulmsäure bezeichneten Substanzen in jener zur Untersuchung wenig einladenden Form. Selbst die zum Zweck der Löslichkeitbestimmung bei gewöhnlicher Temperatur unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure zur

Trockenheit verdunstete Lösung der reinen Substanz hinterliess dieselbe schwach braun gefärbt.

Besser zu verfolgende Veränderungen erleidet diese dem Cyanwasserstoff isomere Verbindung unter dem Einfluss von Metallhydroxyden, sowie von Chlor- oder Jodwasserstoff. Diese Reactionen gestatten einen Schluss auf die Constitution der vorliegenden Verbindung; und, wie unten erörtert werden wird, führen sie dahin, das Moleculargewicht der polymeren Verbindung dreimal so hoch anzunehmen, als das des Cyanwasserstoffs, gleich $C_3N_3H_3$, eine Annahme, welche schon O. Lange, gestützt auf die Resultate seiner vorläufigen Versuche gemacht hatte. Nicht unpassend dürfte daher dieser Körper als Tricyanwasserstoff bezeichnet werden.

Durch Metallhydroxyde, namentlich durch das bei den Versuchen angewendete Baryumhydroxyd wird der Tricyanwasserstoff verändert unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll, als einzige Producte. Das Auftreten des letzteren glaubte schon Lange nach einer Analyse der erlangten Substanz und der Kupferverbindung derselben vermuthen zu dürfen. Durch die nachfolgenden Versuche ist dies ausser allen Zweifel gestellt.

Lässt man auf die neue Verbindung, den Tricyanwasserstoff, eine concentrirte Lösung von Baryumhydroxyd in der Wärme einwirken, so scheidet sich kohlensaures Baryum aus, und es entwickelt sich reichlich Ammoniak. Wird dieses durch Erhitzen aus der Lösung ausgetrieben und alsdann durch Einleiten von Kohlensäure das Baryum gefällt, so hinterbleibt beim Abdampfen der dann ganz baryumfreien Lösung farblos, schön krystallisirtes Glycocoll. Fig. II stellt die beobachtete Krystallform dar. Nach dem Abgiessen einer geringen Menge Mutterlauge konnte das erhaltene Glycocoll sogleich zur Analyse verwendet werden. Diese durch Verbrennen mit chromsauren Blei bei vorgelegter Kupferspirale ergab:

0.2884 Gramm Substanz gaben 0.3349 Kohlensäure und 0.1791 Gramm Wasser.

Bei Bestimmung des Stickstoffs als Gas

0.3200 Gramm Substanz gaben 62.52 Cbc. Stickstoff bei 18°.2 C und 632.2 Mm. Druck,

entsprechend 0.6124 Gramm Stickstoff.

	I.	II.	Berechnet für Glycocoll. $C_2NH_5O_2$
C	31.67		32.00
H	6.90		6.66
N		19.14	18.93
O			43.41

Durch Auflösen von Kupferoxyd in der Lösung des Glycocolls konnte leicht die Kupferverbindung erhalten werden. Dieselbe krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in tief blauen harten Nadeln, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich leicht unter dem Pistill zerreiben lassen. Die Analyse ergab:

1) Die Kupferbestimmung ausgeführt durch Glühen der Substanz und Wägung des Rückstandes. 0.2548 Gramm Substanz gaben 0.0891 Gramm Kupferoxyd.

2) Bei Verbrennung mit chromsauren Blei bei vorgelegter Kupferspirale:

0.2249 Gramm Substanz gaben 0.1710 Kohlensäure und 0.0932 Wasser.

3. Bei Bestimmung des Stickstoffs als Gas 0.1444 Gramm Substanz gaben 25.43 Cbc. Stickstoff bei 12°.2 C. und 432.9 Mm. Druck.

	I.	II.	III.	Berechnet für Glycocollkupfer. $(C_2NH_4O_2)Cu + H_2O$
C		20.74		20.91
H		4.58		4.35
N			12.06	12.20
Cu	27.93			27.67
O				34.97

Der Versuch das Wasser durch Erwärmen auszutreiben gelingt nicht vollständig. Bei 100° verliert das Salz kein Wasser. Bei 120° hatten 0.2548 Gramm nach fünfstündigem Erhitzen, während welcher Zeit fünf Wägungen ausgeführt wurden ganz allmählig 0.0161 Gramm verloren, ohne dass das Gewicht ganz constant geworden war.*)

Es erschien wünschenswerth diese Analyse auch noch durch die einer Säureverbindung des Glycocolls zu unterstützen. Glycocoll vereinigt sich mit Säuren in gar mannigfachen Verhältnissen zu salzartigen Verbindungen; leider sind die Angaben über die Entstehung derselben nicht der Art, dass man nach denselben willkürlich die eine oder die andere darzustellen vermag. In der heissen Lösung des Glycocolls, welche mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt war, entstand beim allmäligen Zufügen von Alkohol die krystallinische Füllung eines schwefelsauren Salzes. Eine Schwefelsäurebestimmung desselben ist ausgeführt worden durch Fällung der wässerigen Lösung mit Chlorbaryum.

0.4683 Gramm gaben 0.3478 Gramm Schwefelsaures Baryum entsprechend 10.20 Procent Schwefel.

Krystallwasser verlor die Substanz auch bei 130° nicht, bei weiteren Erhitzen begann die Zersetzung des Salzes.

Die Analyse stimmt überein mit Horsford's**) basisch schwefelsaurem Glycocoll (3 Gl. $HO.2SO_3.HO$), welches 10.19 Procent verlangt.

Wird aus dem schwefelsaurem Salze durch nach einander folgenden Behandeln mit Baryumhydroxyd und Kohlensäure das Glycocoll wieder hergestellt und dieses in die Kupferverbindung übergeführt, so zeigt letztere immer ein anderes Aussehen, als wenn man dieselbe aus Glycocoll,

*) Horsford hat nach mehrtägigen Erhitzen auf 100° das Krystallwasser ausgetrieben. Anm. 60.33.

**) Annal. d. Chem. Pharm. 60.23.

welches nicht vorübergehend an Schwefelsaüre gebunden war, darstellt. Das auf diesem Wege bereitete Kupfersalz scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösnng in blassblauen verworrenen Nadeln ab, welche nach dem Trockenen über Schwefelsäure als filzartige Masse unter dem Pistill erscheinen, und nur schwierig sich zerreiben lassen. Auch die Analyse dieses Productes lässt eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung von der Formel $(C_2NH_4O_2)_2Cu + H_2O$ erkennen. Die Analyse ergab:

1) Bei der Kupferbestimmung durch Glühen und Wägung des Rückstandes.

   0.1571 Gramm gaben 0.0558 Gramm Kupferoxyd.

2) Bei der Verbrennung mit chromsauren Blei bei vorgelegter Kupferspirale.

   0.2154 Gramm gaben 0.1601 Gramm Kohlensäure und 0.0962 Wasser.

3) Bei der Stickstoffbestimmung, als Gas:
   0.1348 Gramm gaben 24.99 Cbc. bei 11°.0C und 399.8 Mm. Druck;

   entsprechend 0.0942 Gramm Stickstoff;

				berechnet für Glycocollkupfer.
	I.	II.	III.	$(C_2N4_4O_2)C_4 + 11_2O$
C		20.27		20.91
H		4.97		4.35
N			11.78	12.20
C_4	28.37			27.67
C				34.97

Bei dem Versuch das Wasser durch Erhitzen auszutreiben verloren 0.1571 Gramm nach 7stündigen Erhitzen auf 120° 0.0102 Gramm entsprechend 6.49 Procent, obige Formel verlangt 7.84 Procent Wasser; bei weiterem Erhitzen trat eine Schwärzung des Salzes ein.

Da Glycocollkupfer der verschiedensten Darstellungsweise sobald das Glycocoll vorübergehend in Ver-

bindung mit Schwefelsäure gewesen war, stets die nämliche etwas von der des Glycocollkupfers verschiedene Zusammensetzung zeigte, so war zu vermuthen, dass das Glycocoll durch Schwefelsäure nach einer bestimmten Reaction verändert werde. Horsford*) hat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Glycocoll andere Körper erhalten, indem die Masse mehrmals zur Syrupconsistenz eingedampft wurde. Auf diesem Wege entstehen bis jetzt noch nicht näher erforschte schwefelhaltige Verbindungen. In dem auf erwähnte Weise dargestellten Kupfersalze war aber nach der Oxydation mit Salpetersäurehydrat im zugeschmolzenen Rohr keine Schwefelsäure nachweisbar. Nach den vorliegenden Angaben ist man ausser Stande zu erklären, welche Ursache jener Differenz von der theoretischen Zusammensetzung des Glycocollkupfers zu Grunde liegen mag.

Da durch die Analyse der direct dargestellten Kupferverbindung des Glycocolls das Auftreten dieses Körpers bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Tricyanwasserstoff geliefert ist, so möchte die mit der Theorie minder gut übereinstimmende Analyse des aus dem schwefelsauren Salze dargestellten Glycocollkupfers hier nicht wohl angebracht erscheinen. Doch bietet dieses Salz für die weiterhin beschriebenen Versuche ein besonderes Interesse zum Vergleich mit der Kupferverbindung von Glycocoll, welches durch Chlorwasserstoff aus dem Tricyanwasserstoff erlangt worden ist, da hier der Nachweis des Glycocolls nur nach seiner Abscheidung als schwefelsaures Salz erbracht werden konnte.

Neben der Bildung von Glococoll war nur noch die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Tricyanwasserstoff beobachtet worden. Zur sichern Feststellung der Reaction erschien es geeignet, dieselbe so weit, wie möglich, quantitativ zu verfolgen. Die nach dieser Richtung angestellten Versuche führen zu der

*) Annal. Chem. Pharm. 60. 39.

Annahme, dass die Reaction vorzugsweise gemäss folgender Gleichung verlaufe:

$$C_3N_3H_3 + BaH_2O_2 + 3H_2O = C_2NH_5O_2 + CBaO_3 + 2NH_3$$

Diese Versuche sind:

1) 0.8000 Gramm der Substanz wurden in einem Kölbchen mit einer Lösung von 6.5 Gramm krystallisirten Baryumhydroxyd ($BaH_2O_2 + 8H_2O$) versetzt und erwärmt; das dabei sich entwickelnde Ammmoniak vermittelst eines in den Kork des Apparates eingefügten Ableitungsrohres mit Kautschukventil in verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt eingeleitet. So konnte, nachdem durch Kochen das Ammoniak vollständig aus dem Apparat gewonnen war, dessen Menge durch Titrirung bestimmt werden. Durch Filtriren wurde das im Apparat gebildete kohlensaure Baryum zur quantitativen Bestimmung gewonnen. Das Filtrat, durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryum befreit, lieferte beim Abdampfen das Glycocoll.

Auf diese Weise gaben 0.8000 Gramm Substanz 0.3009 Gramm Ammoniak und 1.1774 Gramm kohlensaures Baryum oder 0.3963 Kohlensäure, entsprechend 37.61 Procent Ammoniak und 49.53 Procent Kohlensäure, während obige Reactionsgleichung verlangt 41.97 Procent Ammoniak und 54.32 Procent Kohlensäure.

2) 0.5000 Gramm lieferten in derselben Weise 0.8536 Gramm kohlensaures Baryum oder 0.1906 Gramm Kohlensäure, entsprechend 38.12 Procent Kohlensäure.

Es bildeten sich ferner 0.3394 Gramm Glycocoll oder 67.88 Procent; die oben gegebene Reactionsgleichung verlangt 92.59 Procent.

Wahrscheinlich ist es die Einwirkung des Wassers auf den Tricyanwasserstoff, welche die Bildung anderer Zersetzungsproducte (humusartiger Körper) bewirkt. Diese gehen zum Theil mit dem kohlensauren Baryum in Niederschlag, wie folgender Versuch beweist.

3) 0.5000 Gramm lieferten wie oben behandelt 0.2194 Gramm Ammoniak oder 43.88 Procent und einen Nieder-

schlag von kohlensaurem Baryum, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt vor dem Glühen wog 1.0606 Gramm, nach dem Glühen 0.9000 Gramm. Eine verhältnissmässig grosse Masse organischer Substanz war demnach in diesen Niederschlag eingegangen. Jene 0.9000 Gramm kohlensaures Baryum enthalten 0.2010 Kohlensäure, mithin 40.20 Procent der angewendeten Substanz.

Da es möglich gedacht werden konnte, dass ein Theil der sich bildenden Kohlensäure unabsorbirt aus der Baryumhydroxydlösung entwichen sei, so wurde die Zersetzung noch einmal im zugeschmolzenen Rohr wiederholt. Das Resultat war aber ein nicht verschiedenes.

Der Verlauf der Reaction ist vollständig der oben gegebenen Reactionsgleichung entsprechend. Nach derselben sollte ein Drittel des in der Substanz vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlensäure übergeführt werden, es wurden in dieser aber nur ungefähr 25 Procent des Kohlenstoffs der Substanz gefunden. In dem Ammoniak sind nahezu zwei Drittel des in der Substanz vorhandenen Stickstoffs enthalten, wie es die vermuthete Reaction verlangt.

Selten lassen sich Reactionen mit organischen Substanzen in der Art ausführen, dass sie sich quantitativ genau den dem Verhalten im Allgemeinen entsprechenden Reactionsgleichungen anpassen. Hier aber scheint noch ein besonders schwer zu umgehender Umstand die Uebereinstimmung der Resultate der einzelnen Versuche unter sich, sowie mit der wahrscheinlichsten Reactionsgleichung zu trüben. Es ist dies der Einfluss des Wassers; denn, wie gezeigt ist, führt Wasser eine bis jetzt noch nicht verfolgbare Reaction herbei.

Derselbe Umstand ist auch erkennbar in den Versuchen welche über das Verhalten des Tricyanwasserstoffs gegen Jod- und Chlorwasserstoff angestellt sind. Bei Einwirkung der wässerigen Lösungen dieser Säuren tritt Wasser mit in Reaction, und es entstehen die nämlichen Producte, welche bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd sich bilden. Auch

hier tritt Kohlensäure und Ammoniak auf, und zwar tragen wieder nahezu zwei Drittel des in der Substanz vorhandenen Stickstoffs zur Ammoniakbildung bei, und, wie in den obigen Versuchen, stets etwas weniger als ein Drittel des Kohlenstoffs zur Kohlensäurebildung. Der Rest der Substanz bildet Glycocoll. Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_3N_3H_3 + 2HCl + 4H_2O = 2ClNH_4 + CO_2 + C_2NH_5O_2$$

Die nach dieser Richtung angestellten Versuche sind:

1) 2.0000 Gramm der Substanz wurden mit destillirter, 50procentiger fast jodfreier Jodwasserstoffsäure übergossen; es entwickelte sich beim Erwärmen Kohlensäure; nach dem Abdampfen der Lösung hinterblieb eine in Würfeln krystallisirte Masse. In der Absicht, neben der Bestimmung der Quantität einer sich bildenden flüchtigen Base, auch sicher nachzuweisen, dass diese Ammoniak sei, wie zu vermuthen war, ist der Versuch in folgender Weise fortgeführt. Der krystallinische Rückstand wurde in 100 Cbc. Wasser gelöst; ein Theil dieser Lösung diente dazu, das Salz durch Krystallisation zur Analyse zu gewinnen. Die Bestimmung des Jodgehaltes erwies, dass Jodammonium vorlag.

0.2416 Gramm gaben 0.3874 Jodsilber und 0.0018 Silber, woraus sich berechnet Jod = 87.53 Procent.

JNH_4 verlangt 87.58 Procent Jod.

Mit dem Rest der Lösung von 46 Cbc. ist alsdann die quantitative Bestimmung des gebildeten Ammoniaks ausgeführt worden. Durch Kochen mit Baryumhydroxydlösung wurde dasselbe aus der Lösung ausgetrieben und zur Absorption in Schwefelsäure von bekanntem Gehalt geleitet. Eine Titrirung ergab die Menge des Ammoniaks. Es enthielten diese 46 Cbc. 0.4063 Gramm Ammoniak, mithin die Gesammtlösung von 100 Cbc 0.8832 Gramm. Dies sind 44.16 Procent der angewendeten Substanz; die oben gegebene Reactionsgleichung verlangt 41.97 Procent.

2) Zur Bestimmung der Menge von Kohlensäure, welche bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff aus dem Tricyan-

wasserstoff entwickelt wird, wurde die Substanz in einem Kölbchen mit der zehnfachen Menge von Salzsäure von 1.14 sp. G. erhitzt; ein in den Kork des Apparates eingefügtes zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr führte die sich entwickelnde Kohlensäure zur Absorption in eine Baryumhydroxydlösung. Es wurde soviel dieser Lösung angewendet, dass nöthigenfalls fast die ganze Menge der Salzsäure dadurch neutralisirt werden konnte, um zu verhindern, dass das Anfangs gebildete kohlensaure Baryum durch die später überdestillirende Chlorwasserstoffsäure zersetzt werde. Die Baryumhydroxydlösung war durch vorgelegtes Kaliumhydroxyd vor dem Zutritt der Kohlensäure der atmosphärischen Luft geschützt. Das gebildete kohlensaure Baryum wurde zur Wägung auf einem Filter gesammelt. Auf diese Weise gaben 0.8303 Gramm Substanz 1.5451 Gramm kohlensaures Baryum, welche enthalten 0.3450 Gramm Kohlensäure. Diese Menge entspricht 41.56 Procent der angewendeten Substanz, während obige Reactionsgleichung verlangt: 54.32 Procent.

3) In derselben Art behandelt gaben 0.6128 Gramm Substanz 1.2853 Gramm kohlensaures Baryum, welche enthalten 0.2871 Gramm Kohlensäure. Dies sind 46.84 Procent der angewendeten Substanz, gegenüber 54.32, welche die Theorie nach der vermutheten Reaction verlangt. Dieser Versuch wurde weiter noch zur Bestimmung des Ammoniaks fortgeführt. Die Chlorwasserstoffsäure wurde aus dem nunmehr geöffneten Kölbchen im Wasserbad verdampft, alsdann aus dem Rückstand durch Erwärmen mit Baryumhydroxydlösung das Ammoniak ausgetrieben und zur Bestimmung durch Titriren in Schwefelsäure aufgefangen. Es hatten sich gebildet 0.2771 Gramm Ammoniak; dies sind 45.22 Procent der angewendeten Substanz, während nach angeführter Reaction 41.97 Procent verlangt werden.

4) 0.9200 Gramm gaben nach Zersetzung mit Chlorwasserstoff bei der Ammoniakbestimmung 0.4192 Gramm Ammoniak oder 45.57 Procent.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass stets etwas

mehr als zwei Drittel des in dem Trycianwasserstoff enthaltenen Stickstoffs zur Ammoniakbildung beiträgt und nur etwa ein Drittel des vorhandenen Kohlenstoffs zur Kohlensäurebildung. Es blieb die Frage zu erledigen, welche Verbindungen aus dem Rest der Substanz entstehen. Es lag der Gedanke nicht fern, dass sich, wie aus Cyanwasserstoff, so auch aus dieser polymeren Verbindung durch Einwirkung concentrirter Säuren Ameisensäure und Ammoniak bilden könne. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung nicht. 1.0023 Gramm Substanz wurden in einer kleinen Retorte mit 10 Gramm Chlorwasserstoffsäure von 1.14 sp. G. 3 Stunden hindurch im Wasserbad erhitzt. Alsdann wurden zwei Drittel der Lösung durch Destillation getrennt; in diesem Theil musste etwa gebildete Ameisensäure nachweisbar sein. Nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zu dem stark verdünnten Destillat wurde in der Kälte durch schwefelsaures Silber der Chlorwasserstoff entfernt, das in Lösung gehende Silber aber wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Neutralisiren mit kohlensauren Blei krystallisirte beim Eindampfen der filtrirten Lösung ein Bleisalz aus, allerdings im Aussehen dem ameisensauren Blei ähnlich, jedoch waren es nur 0.2130 Gramm. Mit Rücksicht auf das hohe Atomgewicht des Bleies sind hierin kaum Spuren organischer Säuren zu suchen; gesetzt, es sei in der That dieses Salz neutrales ameisensaures Blei, so würden nur etwa 2 Procent des Kohlenstoffs der Substanz zur Bildung dieser Säure beigetragen haben. Eine Bildung von Ameisensäure oder überhaupt einer flüchtigen Säure in zu beachtender Menge liegt also nicht vor. Es musste noch die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass unter dem Einfluss der concentrirten Säure sich etwa bildende Ameisensäure völlig in Wasser und Kohlenoxydgas zerlegt werde. Ein directer Versuch musste über die Bildung von Kohlenoxydgas, sowie überhaupt irgend eines Gases ausser Kohlensäure Aufschluss geben. Die Zersetzung des Tricyanwasserstoffs durch Salzsäure wurde wiederholt, doch erst nachdem die

Luft fast vollständig durch Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt war. Zum Auffangen auftretender Gase führte das Ableitungsrohr des Kölbchens in ein kleines Gasometer, welches mit Quecksilber und Natriumhydroxydlösung gefüllt war, wie es bei Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern üblich ist. Die wenigen Cubikcentimeter aufgefangenen Gases ergab die Analyse als atmosphärische Luft.

Es sind somit Kohlensäure und Ammoniak die einzigen bei dieser Reaction auftretenden flüchtigen Körper. Nicht flüchtige Reactionsproducte waren in der nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoff von Kohlensäure und Ammoniak befreiten Lösung zu suchen. Zu diesem Zweck wurde das Chlor aus der Lösung durch schwefelsaures Silber entfernt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, und durch nacheinander folgendes Behandeln mit Baryumhydroxyd und Kohlensäure auch die Schwefelsäure wieder ausgeschieden. Beim Abdampfen der Lösung hinterblieb alsdann ein krystallinischer Rückstand. In Bezug auf die Quantität desselben sei bemerkt, dass aus 0.6128 Gramm Substanz 0.2355 Gramm dieses Rückstandes gewonnen wurden. War die von vornherein gefasste Vermuthung, dass Chlorwasserstoff die nämliche Zersetzung bewirke, als Baryumhydroxyd, richtig, so musste dieser Körper Glycocoll sein. Es gelang jedoch nicht, der Lösung desselben durch Kohlensäure alles Baryum zu entziehen, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn neben Kohlensäure und Ammoniak Glycocoll das einzigste Reactionsproduct ist. Es wird also eine Säure gebildet, deren Baryumsalz durch Kohlensäure nicht zersetzt wird, doch ist die Quantität derselben nur gering, Denn bei einem Versuche enthielten 0.6473 Gramm der krystallinischen Masse nur 0.1134 Gramm Baryum, wie durch Fällen mit Schwefelsäure ermittelt wurde. Da Säuren von hohem Moleculargewicht hier kaum vermuthet werden können, so dürfte jener Menge von Baryum bei dem hohen Atomgewicht dieses Elementes nur eine geringe Menge von Säure entsprechen. Der oben angeführte Versuch, welcher

zur Prüfung auf etwa bei der Reaction sich bildende Ameisensäure angestellt worden ist, lässt es noch möglich erscheinen, dass sich äusserst geringe Mengen dieser Säure bilden. Solche konnten es sein, welche das Baryum in den krystallinischen Producten jener Reaction zurückhielten beim Behandeln mit Kohlensäure. Es wurde daher versucht, nachdem die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert war, die Säure zu zu verdampfen; doch selbst, als grössere Mengen von Wasser verdampft waren, gingen nach Neutralisiren mit Baryumhydroxyd und Einleiten von Kohlensäure immer wieder kleine Mengen von Baryum in den krystallinischen Körper ein. Also mit Wasserdämpfen flüchtig ist die sich bildende Spur von Säure nicht.

Den wohl am einfachsten scheinenden Weg zur Trennung der vorliegenden Substanzen, die Trennung durch Krystallisation, konnte ich bei der geringen Menge, welche mir von der schwierig zu beschaffenden Substanz zur Verfügung stand, nicht einschlagen. Die Abscheidung des in der Lösung vermutheten Glycocolls gelang durch Fällung der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Alkohol. Die geringen Mengen vorhandener Säuren gehen dabei in Lösung. Das so entstehende schwefelsaure Salz ist dasselbe basisch schwefelsaure Glycocoll, welches in der nämlichen Weise aus dem durch Baryumhydroxyd aus Tricyanwasserstoff gebildeten Glycocoll erhalten worden war. Die durch Fällung mit Chlorbaryum ausgeführte Schwefelsäurebestimmung ergab:

0.2855 Gramm bildeten 0.2072 Gramm schwefelsaures Baryum, entsprechend 9.97 Procent Schwefel. Die Theorie verlangt, 10.19 Proc. Dies schwefelsaure Salz lieferte durch Baryumhydroxyd und Kohlensäure zersetzt wieder das freie Glycocoll, dessen Krystallform beobachtet werden konnte. Durch Auflösen von Kupferoxyd in seiner Lösung wurde die Kupferverbindung dargestellt. Wieder war dies jenes blassblaue Salz in filzartig verworrenen Nadeln krystallisirend, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich als zähe Masse unter dem Pistill umherzieht und nur schwierig

zu zerreiben ist, jenes Kupfersalz, welches immer erhalten wurde, so oft das Glycocoll vorübergehend an Schwefelsäure gebunden gewesen war. Auch diesesmal weicht die durch Analyse ermittelte Zusammensetzung etwas ab von der des Glycocollkupfers, wohl aber stimmt sie genau überein mit dem aus schwefelsaurem Glycocoll dargestellten Glycocollkupfer, welches bei den oben erwähnten Versuchen über die Einwirkung des Baryumhydroxydes auf Tricyanwasserstoff verlangt worden ist.

Die Analyse ergab:

1) Die Kupferbestimmung ausgeführt durch Glühen der Substanz und Wägen des Rückstandes
0.1669 Gramm gaben 0.0589 Gramm Kupferoxyd.
2) Kupferbestimmung ausgeführt durch Oxydation mit Salpetersäurehydrat im geschlossenen Rohr bei 250° und Fällung des Kupfers durch Kaliumhydroxyd.
0.0743 Gramm gaben 0.0262 Gramm Kupferoxyd.
3) Verbrennung mit chromsauren Blei bei vorgelegter Kupferspirale:
0.1692 Gramm gaben 0.1257 Gramm Kohlensäure und 0.0769 Gramm Wasser.
4) Bestimmung des Stickstoffs als Gas.
0.2579 Gramm gaben 42.98 Cbc. bei 13°.2 C und 464.9 Mm. Druck, entsprechend 0.0315 Gramm Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für Glycocollkupfer. $(C_2NH_4O_2)_2Cu + H_2O$
C			20.17		20.91
H			5.02		4.35
N			12.22		12.20
C_4	28.18	28.17			27.67
O					34.97

Bei dem Versuch, das Wasser durch Erhitzen auszutreiben, verloren 0.1669 Gramm Substanz bei vierstündigem Erhitzen auf 120° 0.0105 Gramm oder 6.28 Procent.

Es ist hiernach kein Zweifel, dass auch durch Chlorwasserstoff die Bildung von Glycocoll aus dem Trycianwasserstoff veranlasst wird. Abgesehen von dem Auftreten der Spuren von Säuren, deren Natur der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden konnte, verläuft die durch Chlorwasserstoff veranlasste Reaction ebenso, als die durch Baryumhydroxyd hervorgerufene. Beide Reactionsgleichungen seien hier zusammengestellt:

$C_3N_3H_3 + Ba_2H_2O_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CBaO_3 + C\ NH_5O_2$

$C_3N_3H_3 + 2HCl + 4H_2O = 2ClNH_4 + CO_2 + C_2NH_5O_2$

Die angenommene Moleculargrösse wird sich rechtfertigen lassen durch die Thatsache, dass zwei Drittel des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak bei den besprochenen Versuchen entweichen, während ein Drittel zur Glycocollbildung beiträgt. Auch von dem vorhandenen Kohlenstoff tritt ein Drittel als Kohlensäure aus. Nur jene oder ein vielfaches jener Moleculargrösse kann eine einfache Erklärung dieser Thatsache geben. Stimmt auch die Quantität der sich bildenden Kohlensäure und des Glycocolls nicht ganz überein mit der durch diese Annahme erforderten, so ist die Abweichung doch nicht grösser, als man bei solchen Versuchen, bei welchen nachweisbar Nebenreactionen stattfinden, erwarten darf.

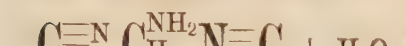
Nach den bis jetzt bekannten Reactionen ist es schon möglich, sich über die Constitution der Verbindung eine Ansicht zu bilden, welche die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die leichte Bildung von Glycocoll unter Ammoniakentwickelung lässt vermuthen, dass schon das Nitril dieses Körpers in dem Molecül des Tricyanwasserstoffs als Atomgruppe vorgebildet ist. Unter dieser Voraussetzung lassen sich zwei rationelle Constitutionsformeln aufstellen für einen Körper von der Zusammensetzung $C_3N_3H_3$.

1) $C{\equiv}N{-}C(NH_2)H{-}C{\equiv}N$

2) $C{\equiv}N\,C(NH_2)H{-}C{\equiv}N$

Nach der in der ersten Formel ausgesprochenen Constitution würde diese Verbindung sich den von Hofmann und gleichzeitig von Gautier entdeckten Isocyanüren oder Carbylaminen anschliessen. Die Zersetzung durch Chlorwasserstoff ist aber nicht der jener Cyanüre analog; denn wie sich Aethylcarbylamin durch Chlorwasserstoff, Ameisensäure und Aethylamin bildet, so sollte sich hier Ameisensäure und Diamidoessigsäure bilden, welcher letztere Körper allerdings noch unbekannt ist.

Aethylcarbylamin. Wasser. Aethylamin. Ameisensäure.



Tricyanwasserstoff (?). Wasser. Diamidoessigs. Ameisensäure

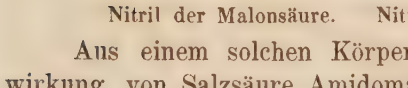
Es wurde aber nachgewiesen, dass sich unter dem Einfluss von Salzsäure weder Ameisensäure, noch deren Spaltungsproduct Kohlenoxyd neben Wasser bildet.

Ein dem Verhalten der Verbindung entsprechendere Constitutionsformel scheint durch das zweite Schema ausgesprochen zu sein. Die Substanz würde damit als Nitril einer Amidomalonsäure dargestellt werden.

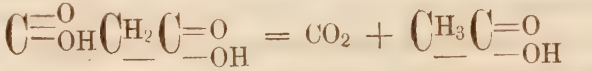
Malonsäure. Amidomalonsäure.

Nitril der Malonsäure. Nitril der Amidomalonsäure.

Aus einem solchen Körper müsste sich bei der Einwirkung von Salzsäure Amidomalonsäure neben Ammoniak in der mit den Versuchen übereinstimmenden Menge bilden.



Ganz analog dem leichten Zerfallen der Malonsäure in Kohlensäure und Essigsäure könnte die noch unbekannte Amidomalonsäure in Kohlensäure und Amidoessigsäure oder Glycocoll zerfallen.

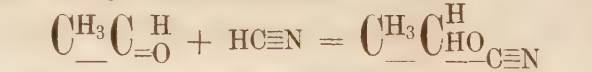


Malonsäure. Kohlensäure. Essigsäure.

Amidomalonsäure. Kohlensäure. Amidoessigsäure.

Vielleicht gelingt es noch durch minder tief eingreifende Reagentien Malonsäurederivate aus jener Substanz zu erlangen. Dahin zielende Versuche gedenke ich in Zukunft noch auszuführen.

Ueber die Reaction, nach welcher der Körper entsteht, lässt sich das sagen, was über die Entstehung so mancher Cyanverbindung gesagt ist: Die Cyanwasserstoffsäure polymerisirt sich, mehrere Molecüle derselben vereinigen sich zu einem Molecül. Nicht unpassend mag es erscheinen, um sich eine Vorstellung über das Verhalten der Cyanwasserstoffmolecüle zu einander zu verschaffen, das Verhalten derselben gegen Molecüle anderer Verbindungen in das Auge zu fassen; mag zum Vergleich auch ein etwas ferner stehendes Beispiel dienen müssen, da nahe verwandte Reactionen noch nicht genügend erforscht sind. Bekannt ist das Verhalten des Cyanwasserstoffs dem Aldehyd gegenüber, es findet eine Vereinigung beider Molecüle statt zu Cyanwasserstoffaldehyd, über dessen Constistution nach seiner Ueberführung in Gährungsmilchsäure kein Zweifel herschen kann, er ist das Nitril der Aethylidenmilchsäure.



Aldehyd. Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoffaldehyd.

Wie sich hier eine Spaltung des Molecüls des Cyanwasserstoffs verfolgen lässt, nach welcher die Elemente desselben in unterscheidbare Atomgruppen, Hydroxyd- und

Carbonitrilgruppe, eintreten, so lässt sich in ähnlicher Weise auch das Verhalten eines Molecüls Cyanwasserstoff zu einem zweiten denken:

$$HCN + HCN = HC^{NH}_{\_\_}C\equiv N$$

indem die Elemente des einen Molecüls ebenfalls unterscheidbare Atomgruppen, Imido- und Carbonitrilgruppe, bildend in das andere Molecül eintreten. Wirken in ähnlicher Weise drei Molecüle aufeinander, so erklärt sich leicht die Bildung des Nitrils einer Amidomalonsäure.

$$HCN + HCN + HNC = N\equiv C\_C^{NH_2}_{H\_\_}C\equiv N$$

Die geringe Beständigkeit des Atomcomplexes liess in den bisher beobachteten Reactionen nicht die Entstehung von dem Tricyanwasserstoff oder der Malonsäure nahe verwandten Verbindungen zu. Doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass es noch gelingen wird, solche von der Substanz abzuleiten. Wie oben gesagt, hat die Darstellung von salzartigen Verbindungen des Tricyanwasserstoffs durch Einwirkung von Säuren in Gegenwart von Wasser nicht gelingen wollen. Der Körper wurde zersetzt, indem die Elemente des Wassers mit in Reaction traten. Um die Verbindungen der Nitrile mit Chlorwasserstoff und ähnlichen Säuren zu erlangen, ist es nothwendig, diese Säuren wasserfrei anzuwenden, da sonst stets die Elemente des Wassers mit in Wirkung treten. Dieser Weg dürfte vielleicht auch bei dem Tricyanwasserstoff noch zu ähnlichem Ziele führen.

Es bleibt ein solcher Versuch noch auszuführen; schon ist zu erwähnen, dass bei Anwendung von Salzsäure von 1.19 sp. G. anstatt der bei den Versuchen angewendeten von 1.14 sp. G. Glycocoll kaum noch gebildet wird. Wahrscheinlich findet bei dieser Concentration schon nicht mehr die Mitwirkung des Wassers statt. Es bleibt auch noch die Einwirkung verschiedener Reagentien auf die ätherische Lösung der Substanz, also unter Ausschluss von Wasser, zu prüfen. An Ausführung dieser Versuche hinderte

bis jetzt noch die so sehr mühsame Beschaffung des Materials. Wie angegeben ist, bildeten unter den Umständen, unter welchen ich arbeitete, nur etwa 3 Procent der angewendeten Blausäure die polymere Verbindung. Nachdem die erwähnte Explosion veranlasst hatte, von den Versuchen mit wasserfreier oder concentrirter Blausäure abzustehen, musste die geringe Menge der sich bildenden Substanz aus verhältnissmässig grossen Massen von Wasser gewonnen werden, und hierzu fand sich kein besserer Weg, als häufiges Ausziehen mit Aether. Versuche, eine vortheilhaftere und schnellere Darstellungsweise dieses interessanten Körpers ausfindig zu machen, schlugen bis jetzt fehl. Durch Erwärmen der mit alkalischen Lösungen versetzten Blausäure wird die Zersetzung wohl beschleunigt, doch konnten der Masse nur geringe Mengen von Tricyanwasserstoff durch Aether entzogen werden. Wohl gelingt es die durch Chlorcalcium entwässerte Blausäure vollständig in feste Körper überzuführen, wenn man sie mit etwas wasserfreien kohlensauren Natrium in geschlossenen Röhren im Wasserbad erwärmt, doch werden auch so nur geringe Mengen des Tricyanwasserstoffs erlangt.

Aus der Zusammensetzung der Substanz geht hervor, dass sie sich ohne Eintritt der Elemente fremder Reagentien aus Blausäure bilden kann. Die Einfachheit der Reaction lässt die Vermuthung aufkommen, dass bei der freiwilligen Zersetzung des Cyanwasserstoffs sich immer in erster Reaction diese polymere Verbindung bildet. Alsdann werden sich aus ihr durch secundäre Reaction, vielleicht durch Einwirkung der zur Einleitung der Reaction nothwendig scheinenden Basen, oder der nur mit ganz besonderer Vorsicht zu vermeidenden Spuren Wassers jene andern bei der Zersetzung beobachteten Producte bilden. Die leichte Veränderung des Tricyanwasserstoffs durch Wasser macht es wahrscheinlich, dass seine Darstellung aus wasserfreier Blausäure am vortheilhaftesten sein wird. Es lässt sich wohl annehmen, dass ein Weg gefunden werden wird, den Cyanwasserstoff völlig in Tricyanwasserstoff überzuführen.

Die Auffindung dieser neuen Verbindung füllt eine Lücke in der Reihe der den einfachen Cyanverbindungen polymeren Molecüle. Schon seit langer Zeit sind diese in grösserer Zahl bekannt, und wie oben dem der Blausäure polymeren Körper ein dreifach so hohes Moleculargewicht zugesprochen wurde, als der Blausäure selbst, so sind auch von andern Cyanverbindungen Polymere namentlich von dreifacher Moleculargrösse bekannt. Dem von Gay-Lusac 1811 zuerst dargestellten Cyan = C_2N_2 polymer ist Johnstons Paracyan, dessen Moleculargewicht noch unbekannt ist. Da das gleichfalls von Gay-Lusac entdeckte sogenannte gasförmige Chlorcyan nur der Dampf des flüssigen zu sein scheint, so bleiben von den bisher angenommenen drei Modificationen des Chlorcyans nur noch zwei bestehen: Serullas festes Chlorcyan = $C_3N_3Cl_3$ und Wurtz's flüssiges Chlorcyan = CNCl. Serullas Bromcyan = CNBr führte Eghis durch Erwärmen in geschlossenen Röhren in eine polymere Verbindung, wahrscheinlich $C_3N_3Br_3$, über. Der Entdeckung der Cyansäure = CNOH durch Wöhler ging die Entdeckung der polymeren Cyansäure = $C_3N_3O_3H_3$ durch Scheele schon voraus. Auch dem von Binean zuerst dargestellten, aber nicht richtig erkannten Cyanamid = $CNNH_2$ stellten die Erklärer desselben Cloëz und Canizarro eine polymere Verbindung des Melamin zur Seite, welches sich aus jenem einfach durch Erwärmen bildet. Wie also Cyan selbst im Stande ist in eine polymere Verbindung überzugehen, so sind dessen auch fähig seine Verbindungen mit Chlor und Brom, seine Hydroxyd- und Amidoverbindungen. In neuerer Zeit ist von Weddige*) die Polymerisirung auch an einer Carboxylverbindung, dem Cyankohlensäureäther beobachtet, welcher in Berührung mit Brom in einen krystallisirten Körper gleicher Zusammensetzung übergeht. Dieser Reihe können wir hier ein Polymeres der Wasserstoffverbindung des Cyans, die Verbindung $C_3N_3H_3$ hinzufügen. Schon Gautier**)

*) Journal f. p. Ch. 1873 Heft II.

**) Ann. d. chim. et phys. IV. 17. 156.

stellte mehrere Versuche an, eine solche darzustellen und glaubt auch durch Einwirkung von Cyansilber auf die Jodwasserstoffverbindung der Blausäure eine der letzteren polymere Verbindung erlangt zu haben, als nicht gut charakterisirten Körper, unlöslich in Alcohol, Aether, Wasser und Chloroform. Danach kann derselbe nicht wohl der hier beschriebene Tricyanwasserstoff sein. Es scheint kaum noch zu bezweifeln, dass letzterer dem sonst noch unbekannten Amidomalonsäurenitril identisch ist.

Sicherlich lassen sich für die übrigen polymeren Cyanverbindungen ebenso rationelle Constitutionsformeln aufstellen, wie es hier versucht ist, eine solche für ein Polymeres der Wasserstoffverbindung des Cyans nachzuweisen. Es steht zu hoffen, dass eine allgemeine Regel erkannt werden wird über die Art und Weise, in welcher die Molecüle der Cyanverbindungen bei der Polymerisirung zu einem Molecül zusammentreten. Nach dieser Richtung bieten sich dem Chemiker noch vielversprechende Untersuchungen. Bei der leichten Entstehung der einfachen Cyanverbindungen aus den Elementen und der Möglichkeit der Vereinigung ihrer Molecüle zu complicirten Atomverbindungen, wie es scheint, in verfolgbarer Reaction dürfte sich noch mancher interessante Weg zur Synthese organischer Körper eröffnen.

Herrn Professor Carius, in dessen Laboratorium obige Untersuchung ausgeführt wurde, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für das rege Interesse an meinen Versuchen, welche er durch Rath und That fördern half.

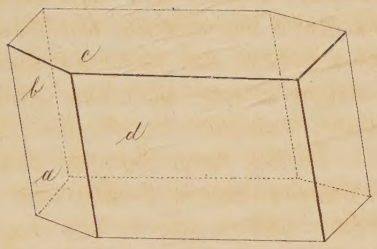
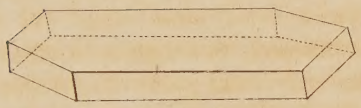


Fig. I.



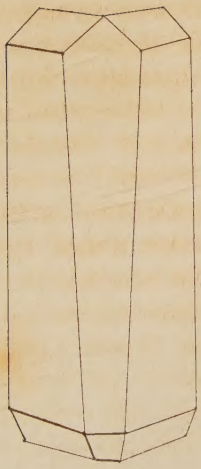


Fig. II.